

28/5/6

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010455079 **Image available**

WPI Acc No: 1995-356398/*199546*

XRAM Acc No: C95-156236

XRPX Acc No: N95-264800

Photographic couplers for silver halide photographic material - comprise
pyrazolo(3,4-d)thiazole cpds.

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

<u>JP 7244361</u>	A	19950919	JP 9433831	A	19940303	199546 B
--------------------------	---	----------	------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 9433831 A 19940303

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 7244361	A	8	G03C-007/32		
------------	---	---	-------------	--	--

Abstract (Basic): JP 7244361 A

Pyrazolo

3,4-d]thia

zoles

Title Terms: PHOTOGRAPH; COUPLE; SILVER; HALIDE; PHOTOGRAPH; MATERIAL;
COMPRISE; PYRAZOLO; THIAZOLE; COMPOUND

Derwent Class: E19; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/32

International Patent Class (Additional): C07D-513/04; G03C-001/73

File Segment: CPI; EngPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-244361

(43)公開日 平成7年(1995)9月19日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/32				
C 0 7 D 513/04	3 2 5			
G 0 3 C 1/73		9413-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-33831

(22)出願日 平成6年(1994)3月3日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 石井 文雄

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54)【発明の名称】 新規な写真用カプラー及びハロゲン化銀写真感光材料

(57)【要約】

【目的】 カプラーから形成されたハロゲン化銀カラー写真色素画像が、熱・湿度および光に対して堅牢であり、カラー写真感光材料に有用なマゼンタカプラーまたはシアンカプラーを提供し、該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【構成】 新規なピラゾロチアゾール系写真用カプラー又は該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料。

1

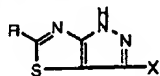
【特許請求の範囲】

【請求項1】 新規なピラゾロ〔3,4-d〕チアゾール類写真用カプラー。

【請求項2】 下記一般式〔I〕で表される写真用カプラー。

【化1】

一般式〔I〕



〔式中、Rは水素原子または置換基を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。〕

【請求項3】 前記一般式〔I〕において、Rで表される置換基に、少なくとも1つ以上の耐拡散性防止基を有することを特徴とする請求項1記載の写真用カプラー。

【請求項4】 前記一般式〔I〕において、Rで表される置換基に、炭素数10~20の直鎖又は分岐のアルキル基、或いは炭素数4~10の直鎖又は分岐のアルキル基を置換基として有するフェニル基を耐拡散性防止基として有することを特徴とする請求項1記載の写真用カプラー。

【請求項5】 支持体上に、少なくとも1層以上のハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ該ハロゲン化銀乳剤層に前記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規なカプラーに関し、詳しくは熱・湿気および光に対する堅牢性が優れている色素画像を形成できる新規な写真用カプラー並びに該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、カラー写真を製造する場合には、ハロゲン化銀カラー写真感光材料に露光を与えた後、これを発色現像処理すると、その露光領域において、酸化された芳香族第一級アミン発色現像主薬と色素形成カプラーとが反応して色素を生成し、色画像が形成されるが、このような写真方法においては減色法による色再現法が使用され、それによってイエロー、マゼンタおよびシアンの各色画像が形成される。

【0003】 従来、上記のイエロー色画像を形成させるために用いられる写真用カプラーとしては、例えばアシルアセトアニリド系カプラーがあり、またマゼンタ色画像形成用のカプラーとしては、例えばピラゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾールまたはインダゾロン系カプラーが知られており、さらにシアン色画像形成用のカプラーとしては、例えばフェノールま

2

たはナフトール系カプラーが一般的に用いられており、これらのカプラーから得られる色素画像は、長時間光に曝されても、また高温、高温下に保存されても変色しないことが望まれている。

【0004】 しかしながら、シアン色素を形成するためのカプラーとして、これまでに研究・実用化が進められてきた上記フェノール系カプラーおよびナフトール系カプラーは、形成されたシアン色素画像の分光吸収特性、耐熱性および耐湿性等の点で今一つ不十分であり、したがってこれの改良をめざして、カプラー中の置換基の選択、探求をはじめとして、従来種々の提案がなされているが、これらの特性に関するすべての要求を満足するようなカプラーは未だ発見されていない。

【0005】 一方、マゼンタ色画像形成カプラーとして従来広く実用に供され、また研究されてきた5-ピラゾロン系カプラーから形成される色素は、熱および光に対する堅牢性については優れているものの、黄色成分に色濁りの原因となる不要吸収を有するので、これを解決するために、ピラゾロベンズイミダゾール、インダゾロン、ピラゾロトリアゾール、イミダゾピラゾール、ピラゾロピラゾール、ピラゾロテトラゾール系等のカプラーが提案され、事実これらのカプラーは色再現性の点からみると好ましいものであるけれども、そのカプラーから形成される色素は光に対する堅牢性が著しく低く、変色を起こし易いという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明者等は、このような状況に鑑みてさらに研究を進めた結果熱・湿気および光に対して色相変化を起こさない色素画像を形成できる写真用カプラーを見出した。

【0007】 したがって、本発明の第一の目的はハロゲン化銀カラー写真感光材料の素材として用いられる新規な写真用カプラーを提供することにある、そして本発明の第二の目的は熱・湿気および光に起因する色相の変化を起こさない色画像を形成できるカラー写真用カプラー並びに該カプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

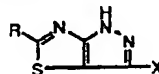
【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は下記一般式〔I〕で表される写真用カプラーによって達成される。

【0009】

【化2】

一般式〔I〕



【0010】 式中、Rは水素原子または置換基を表し、Xは水素原子または発色現像主薬の酸化体との反応により離脱しうる基を表す。

【0011】前記一般式〔I〕において、Rで表される置換基に、少なくとも1つ以上の耐拡散性防止基を有することが好ましいが、該耐拡散性防止基は、炭素数10~20の直鎖又は分岐のアルキル基、或いは炭素数4~10の直鎖又は分岐のアルキル基を置換基として有するフェニル基が好ましい。

【0012】別の態様として、支持体上に、少なくとも1層以上のハロゲン化銀乳剤層を有し、かつ該ハロゲン化銀乳剤層に前記一般式〔I〕で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料によって達成される。

【0013】以下、より具体的に本発明を説明する。

【0014】一般式〔I〕において、Rの表す置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、カルボキシ、ヒドロキシ、メルカプト、ニトロ、スルホ等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有機炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0015】以下、Rで表される基において、アルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

【0016】アリール基としては、フェニル基が好ましく、置換基を有するものがより好ましい。

【0017】アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0018】スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0019】アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記Rで表されるアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0020】アルケニル基としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0021】シクロアルケニル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。

スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスル

フィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基等；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；複素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；複素環オキシ基としては5~7員の複素環を有するものが好ましく、例えば3,4,5,6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基等；複素環チオ基としては、5~7員の複素環チオ基が好ましく、例えば2-ピリジルチオ基、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；スピロ化合物残基としてはスピロ〔3,3〕ヘプタン-1-イル等；有機炭化水素化合物残基としてはビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル、トリシクロ〔3,3,1,1^{3,7}〕デカン-1-イル、7,7-ジメチル-1-ビスクロ〔2,2,1〕ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

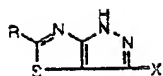
【0022】一般式〔I〕において、Rはさらに長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性の置換基を有することが好ましい。

【0023】Xの表す発色現象主薬の酸化体との反応により離脱しうる基としては、例えばハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、弗素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、アシルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキザリルオキシ、アルコキシオキザリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、複素環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素複素環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル等が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子である。

【0024】次に本発明の代表的化合物例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0025]

* * [表1]



化合物No.	X	R
1	H	$\text{—NHCOCH(CH}_3\text{)—O—C}_6\text{H}_4\text{—C}_5\text{H}_{11}\text{(l)}$
2	Cl	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NHSO}_2\text{C}_{18}\text{H}_{33}$
3	Cl	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—NHCOC}_{13}\text{H}_{27}$
4	Cl	$\text{Cl—C}_6\text{H}_3\text{(Cl)—NHCO—OC}_{14}\text{H}_{29}$
5	Cl	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{NH—C}_6\text{H}_4\text{—OC}_{10}\text{H}_{21}$
6	Cl	$\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OCH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OC}_{10}\text{H}_{21}$
7	Cl	$\text{—CONH—C}_6\text{H}_4\text{—CO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
8	Cl	$\text{—C}_6\text{H}_4\text{—N—C(=O)—C(=O)—C}_{18}\text{H}_{35}$
9	Cl	$\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NHCOCH(CH}_3\text{)—O—C}_6\text{H}_4\text{—C}_4\text{H}_9\text{(l)}$
10	Cl	$\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CONH—OC}_{12}\text{H}_{25}$
11	Cl	$\text{Cl—C}_6\text{H}_4\text{—NHSO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$
12	Cl	$\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—NHCOC}_{15}\text{H}_{31}$

[0026]

[表2]

【0033】本発明のカプラーには、いかなる発色法によるカラー写真形成用素材としても用いることができるが、具体的には、外式発色法および内式発色法が挙げられる。外式発色法として用いられる場合、本発明のカプラーはアルカリ水溶液あるいは有機溶媒（例えばアルコールなど）に溶解して、現像処理液中に添加し使用することができる。

【0034】本発明のカプラーを内式発色法によるカラー写真形成用素材として用いる場合、本発明のカプラーは写真感光材料中に含有させて使用する。

【0035】典型的には、本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤を支持体上に塗布してカラー感光材料を形成する方法が好ましく用いられる。

【0036】本発明のカプラーは、例えばカラーのネガおよびポジフィルム並びにカラー印画紙などのカラー写真感光材料に用いられる。

【0037】このカラー印画紙を初めとする本発明のカプラーを用いた感光材料は、単色用のものでも多色用のものでもよい。多色用感光材料では、本発明のカプラーはいかなる層に含有させてもよいが、通常は緑感光性ハロゲン化銀乳剤層または／および赤感光性ハロゲン化銀に含有させる。多色用感光材料はスペクトルの3原色領域のそれぞれに感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単層または多層乳剤層から成ることができる。画像形成構成単位の層を含めて感光材料の構成層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。

【0038】典型的な多色用感光材料は、少なくとも1つのシアンカプラーを含有する少なくとも1つの赤感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位、少なくとも1つのマゼンタカプラーを含有する少なくとも1つの緑感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるマゼンタ色素画像形成構成単位、（シアンカプラーまたは／およびマゼンタカプラーの少なくとも1つは本発明のカプラーである。）少なくとも1つのイエローカプラーを含有する少なくとも1つの青感光性ハロゲン化銀乳剤層からなるイエロー色素画像形成構成単位を支持体上に担持させたものからなる。

【0039】感光材料は、追加の層例えばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。

【0040】本発明のカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点が175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独でまたは併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速回転ミキサーまたはコロイドミルで乳

化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調製することができる。

【0041】本発明のカプラーを用いた感光材料に好ましく用いられるハロゲン化銀組成としては、塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀がある。また更に、塩化銀と臭化銀の混合物等の組合せ混合物であってもよい。即ち、ハロゲン化銀乳剤がカラー用印画紙に用いられる場合には、特に速い現像性が求められるので、ハロゲン化銀のハロゲン組成として塩素原子を含むことが好ましく、少なくとも95%以上の塩化銀を含有する塩化銀、塩臭化銀または塩沃臭化銀であることが特に好ましい。

【0042】ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感される。また、所望の波長域に光学的に増感できる。

【0043】ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカプリーの防止、および／又は写真性能を安定に保つことを目的として写真業界においてカプリー防止剤または安定剤として知られている化合物を加えることができる。

【0044】本発明のカプラーを用いたカラー感光材料には、通常感光材料に用いられる色カプリー防止剤、色素画像安定化剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、マット剤、界面活性剤等を用いることができる。

【0045】これらについては、例えばリサーチ・ディスクロージャー（Research Disclosure）176巻、22～31頁（1978年12月）の記載を参考にすることができる。

【0046】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、当業界公知の発色現像処理を行うことにより画像を形成することができる。

【0047】本発明に係るカプラーを用いたカラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に発色現像主薬を発色現像主薬そのものとして、あるいはそのプレカーサーとして含有し、アルカリ性の活性化浴により処理することもできる。

【0048】本発明のカプラーを用いたカラー写真感光材料は、発色現像後、漂白処理、定着処理を施される。漂白処理は定着処理と同時に進めてもよい。

【0049】定着処理の後には、通常は水洗処理が行われる。また水洗処理の代替えとして安定化処理を行ってもよいし、両者を併用してもよい。

【0050】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】実施例1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に下記の各層を支持体側より順次塗設し、赤感光性カラー感光材料試料1を作製した。尚、化合物の添加量は特に断りのない限り1㎡当りを示す（ハロゲン化銀は銀換算値）。

【0052】第1層：乳剤層

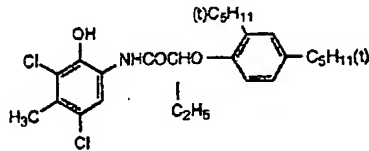
ゼラチン1.2g、赤感光性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル

性、耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱、耐湿試験後の色素残留パーセントで表す。

【0063】

【化4】

比較カプラー a



【0064】

【表3】

試料No.	使用カプラー	色素残存率(%)
1	比較カプラー a	58
2	本発明例示 6	81
3	〃 7	83
4	〃 9	84
5	〃 10	82
6	〃 23	81
7	〃 24	80

【0065】表3の結果から明らかなように、本発明のカプラーを用いた試料は、比較カプラーを用いた試料に比べていずれも色素残存率が高く、高熱・高温におかれても褪色が起こり難いことがわかる。

【0066】実施例2

実施例1の試料1における赤感性塩臭化銀乳剤（塩化銀99.5モル％含有）0.35gに代えて緑感性塩臭化銀乳剤*

*（塩化銀99.5モル％含有）0.35gを使用し、比較シアンカプラー a 9.1×10^{-4} モルに代えて比較マゼンタカプラー b 及び本発明のマゼンタカプラー（表4に示す）を、それぞれ 7.5×10^{-4} モル使用した以外は実施例1と同様にして試料8～14を作製し、実施例1と同様の露光および現像処理を行った。

【0067】上記で処理された試料8～14について、濃度計（コニカ株式会社製KD-7型）を用いて濃度を測定し、さらに、上記各処理済試料を高温・高温（60℃、80%RH）雰囲気下に12日間放置し、色素画像の耐熱・耐湿性を調べた。

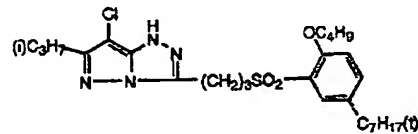
【0068】結果を表4に示す。但し色素画像の耐熱性、耐湿性は初濃度1.0に対する耐熱、耐湿試験後の色素残留パーセントで表す。

【0069】また、各試料をキセノンフェードメーターで4日間照射した後、濃度を測定し初濃度1.0に対する耐光試験後の色素残存率から色素画像の耐光性を調べて表4に示す。

【0070】

20 【化5】

比較カプラー b



【0071】

【表4】

試料No.	使用カプラー	色素残存率(%)	
		耐熱・耐湿性	耐光性
8	比較カプラー b	88	40
9	本発明例示 2	90	54
10	〃 3	92	55
11	〃 5	93	57
12	〃 8	91	56
13	〃 16	92	56
14	〃 17	93	54

【0072】表4から、一般式〔I〕で表されるカプラーを使用した試料9～14は、比較カプラーbを使用した試料8に比べて熱・湿度および光に対して堅牢であり、本発明の効果を有することがわかった。

【0073】

【発明の効果】本発明のカプラーから形成されたシアンまたはマゼンタ色画像は、熱、湿度および光に対して堅牢であり、カラー写真感光材料に有用であった。